

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009805334

WPI Acc No: 1994-085189/199411

XRAM Acc No: C94-039029

XRFX Acc No: N94-066692

Anti-ferroelectric liq. crystal compsn. comprising polymer and LC  
material - in dispersed state, for large area displays, light modulating glass panes, etc.

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEMICAL IND LTD (MITC ); MITSUI CHEM INC

(MITA ); MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC )

Inventor: HAMA H; NAGAI M; NISHIYAMA S; YAMANAKA T

Number of Countries: 009 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 587280	A1	19940316	EP 93305469	A	19930713	199411 B
CA 2100400	A	19940115	CA 2100400	A	19930713	199413
JP 7013143	A	19950117	JP 93174511	A	19930714	199512
US 5389287	A	19950214	US 9390820	A	19930713	199512
EP 587280	B1	19970226	EP 93305469	A	19930713	199714
DE 69308252	E	19970403	DE 608252	A	19930713	199719
			EP 93305469	A	19930713	
CA 2100400	C	19990615	CA 2100400	A	19930713	199942
KR 128051	B1	19980401	KR 9313210	A	19930714	200009

Priority Applications (No Type Date): JP 93103249 A 19930428; JP 92186690 A 19920714

Cited Patents: Jnl.Ref; EP 422996; EP 431929; EP 465048; JP 4029219; JP 62260841

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 587280	A1	E	23	C09K-019/02	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 7013143	A		18	G02F-001/1333	
------------	---	--	----	---------------	--

US 5389287	A		32	C09K-019/52	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 587280	B1	E	28	C09K-019/02	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

DE 69308252	E			C09K-019/02	Based on patent EP 587280
-------------	---	--	--	-------------	---------------------------

CA 2100400	C	E		C09K-019/06	
------------	---	---	--	-------------	--

KR 128051	B1			C09K-019/42	
-----------	----	--	--	-------------	--

CA 2100400	A			C09K-019/00	
------------	---	--	--	-------------	--

Title Terms: ANTI; FERROELECTRIC; LIQUID; CRYSTAL; COMPOSITION; COMPRISE;  
POLYMER; LC; MATERIAL; DISPERSE; STATE; AREA; DISPLAY; LIGHT; MODULATE; GLASS; PANE  
Derwent Class: A85; E19; L03; P81; U11; V07  
International Patent Class (Main): C09K-019/00; C09K-019/02; C09K-019/06;  
C09K-019/42; C09K-019/52; G02F-001/1333  
International Patent Class (Additional): C09K-019/30; C09K-019/32;  
C09K-019/46; C09K-019/54; G02F-001/13; G02F-001/135  
File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04692543 \*\*Image available\*\*

ANTIFERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION AND  
LIQUID CRYSTAL ELEMENT FORMED BY USING THIS ANTIFERROELECTRIC LIQUID  
CRYSTAL COMPOSITE MATERIAL

PUB. NO.: 07-013143 [JP 7013143 A]

PUBLISHED: January 17, 1995 (19950117)

INVENTOR(s): NISHIYAMA SHINICHI

NAGAI MITSUKO

HAMA HIDEO

YAMANAKA TORU

APPLICANT(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD [000588] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-174511 [JP 93174511]

FILED: July 14, 1993 (19930714)

INTL CLASS: [6] G02F-001/1333; C09K-019/30; C09K-019/32; C09K-019/46; G02F-001/13

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other)

JAPIO KEYWORD:R005 (PIEZOELECTRIC FERROELECTRIC SUBSTANCES); R011 (LIQUID CRYSTALS)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide the liquid crystal element which is inexpensive, is fast in electrooptical response, does not generate a switching defect and can make a display screen larger by allowing the organic polymers and antiferroelectric liquid crystal materials in the antiferroelectric liquid crystal composite material to exist in the state of dispersing in each other.

CONSTITUTION: This antiferroelectric liquid crystal composite material consists of the organic polymers and the antiferroelectric liquid crystal materials and has these organic polymer and antiferroelectric liquid crystal materials in the dispersed state. The liquid crystal element 10 formed by using such antiferroelectric liquid crystal composite material is composed of a pair of electrodes 20, 20 and the antiferroelectric liquid crystal composite material 1 packed between the electrodes 20 and 20. Plural insulating spherical particles 30 having approximately the same diameter are dispersed into this antiferroelectric liquid crystal composite material 1 and the distance between the electrodes 20 and 20 is maintained constant by these insulating spherical particles 30. At least either of a pair of the electrodes 20 and 20 are formed as transparent electrodes so that the electrooptical change of the antiferroelectric liquid crystal composite material can be observed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-13143

(43) 公開日 平成7年(1995)1月17日

(51) Int.Cl. <sup>s</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333		9017-2K		
C 0 9 K 19/30		9279-4H		
	19/32	9279-4H		
	19/46	9279-4H		
G 0 2 F 1/13	5 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平5-174511  
(22) 出願日 平成5年(1993)7月14日  
(31) 優先権主張番号 特願平4-186690  
(32) 優先日 平4(1992)7月14日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平5-103249  
(32) 優先日 平5(1993)4月28日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887  
三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 西山 伸一  
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 永井 三津子  
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 浜 秀雄  
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

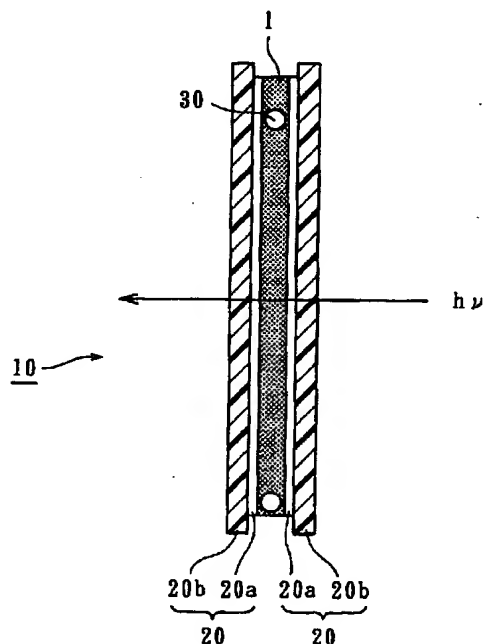
(54) 【発明の名称】 反強誘電性液晶複合材料、その製造方法および該反強誘電性液晶複合材料を用いた液晶素子

(57) 【要約】

【構成】 有機重合体と反強誘電性液晶材料とからなり、前記有機重合体と前記反強誘電性液晶材料とが分散状態にある反強誘電性液晶複合材料、有機重合体と反強誘電性液晶複合材料とを混合する工程を有する前記反強誘電性液晶複合材料の製造方法および一対の電極間に前記反強誘電性液晶複合材料が挟持された構成の液晶素子。

【効果】 本発明によれば、安価で、電気光学的な応答が速く、スイッチング不良が生じることがなく、しかも表示画面が大きくなれるような液晶素子が提供される。

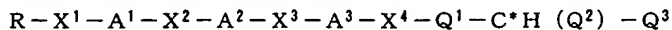
図3



### 【特許請求の範囲】

【請求項１】 有機重合体と反強誘電性液晶材料とからなり、前記有機重合体と前記反強誘電性液晶材料とが分散状態にあることを特徴とする反強誘電性液晶複合材料。

【請求項2】 前記有機重合体が、前記反強誘電性液晶＊



... [I]

(但し、式中、

Rは、炭素数4～20個のアルキル基または炭素数4～20個のポリフルオロアルキル基であり、かつこれらの基中に存在する $-\text{CH}_2-$ 基または $-\text{CF}_2-$ 基の一部は、ヘテロ原子同士が結合しないように $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CHX}-$  (Xはハロゲン原子)、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{COO}-$ および $-\text{CH}=\text{CH}-$ から選ばれた少なくとも一種の基で置換されていてもよく、また、前記アルキル基またはポリフルオロアルキル基は光学活性を有していてもよく、

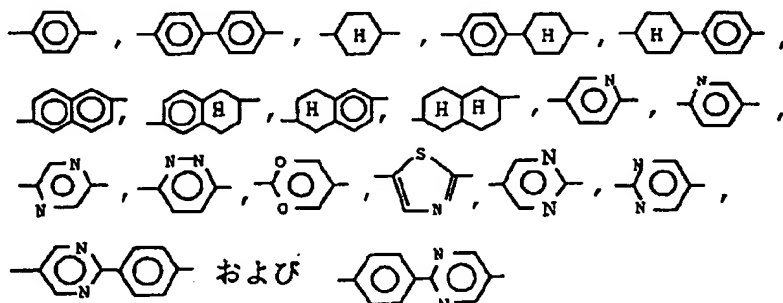
※X'は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-$ および  
10  $\text{O}-$ よりなる群から選ばれた1種の基または単結合であ  
り、

X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立して-COO-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-および-OCH<sub>2</sub>-から選ばれた1種の基または単結合であり、

$X^4$ は $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ および $-O-CO-$ から選ばれた1種の基または単結合であり、

$A^1$ 、 $A^2$ および $A^3$ は、それぞれ独立して次式

※ 【化1】



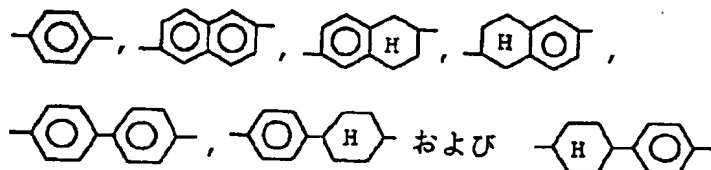
で表わされる 2 価の基から選ばれた 1 種の基または単結合であって、かつ  $A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  の内、少なくとも 1 種の基は前記式から選ばれた 2 価の基であり、 $Q^1$  は  $-(CH_2)_q-$  であり、 $q$  は 0~6 の整数であり、

Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のポリフルオロアルキル基およびハロゲン原子から選ばれた相互に異なった基または原子であって、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>が共にハロゲン原子であることはなく、さらにQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>中に存在する一

★CH<sub>2</sub>-基または-CF<sub>2</sub>-基の一部は、ヘテロ原子同士  
30 が結合しないように-O-、-S-、-CO-、-CH  
X- (Xはハロゲン原子)、-CHCN-、-O-CO-  
-、-O-COO-、-COO-および-CH=CH-  
から選ばれた少なくとも一種の基で置換されていても  
よい) で表わされる化合物であることを特徴とする請求  
項第1項に記載の反強誘電性液晶複合材料。

【請求項4】 前記A'が次式：

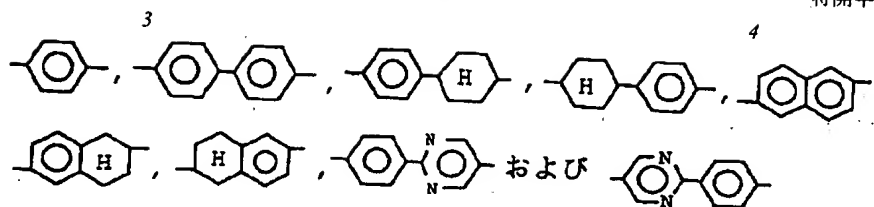
【化2】



から選ばれる基であり、

前記  $A^2$  および  $A^3$  が、それぞれ独立して次式：

【化3】



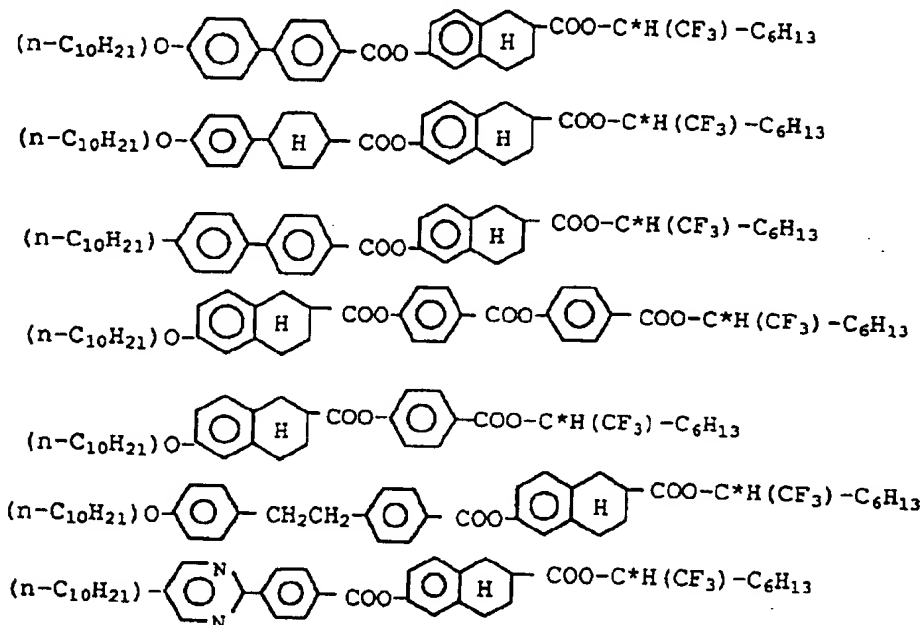
から選ばれる基であり、

前記X<sup>1</sup>およびX<sup>4</sup>が、-COO-、-O-CO-、-CO-および-O-よりなる群から選ばれた1種の基または単結合であり、

前記X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立して-COO-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-および-O \*

\*CH<sub>2</sub>-から選ばれた1種の基または単結合であることを特徴とする請求項第1項に記載の反強誘電性液晶複合材料。

10 【請求項5】 前記反強誘電性液晶材料が次式：  
【化4】



から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項第1項に記載の反強誘電性液晶複合材料。

【請求項6】 前記有機重合体と前記反強誘電性液晶材料との屈折率差が、透明状態で0±0.15の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項に記載の反強誘電性液晶複合材料。

【請求項7】 反強誘電性液晶複合材料が、厚さ2~200μmの範囲内にあるフィルムであることを特徴とする請求項第1項に記載の反強誘電性液晶複合材料。

【請求項8】 前記有機重合体と前記反強誘電性液晶材料との重量比が、10:90~90:10の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項に記載の反強誘電性液晶複合材料。

【請求項9】 有機重合体と反強誘電性液晶材料とを混合する工程を有することを特徴とする反強誘電性液晶複合材料の製造方法。

【請求項10】 有機重合体が前記反強誘電性液晶材料と相溶性を有し、かつこの反強誘電性液晶材料とは反応性を有しない反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物の

硬化物であり、前記反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物と前記反強誘電性液晶材料とを混合した後、得られた混合物中の反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物を硬化させることを特徴とする請求項第9項に記載の反強誘電性液晶複合材料の製造方法。

【請求項11】 電場または磁場を印加しながら前記混合物中に含まれる反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物を硬化させることを特徴とする請求項第10項に記載の反強誘電性液晶複合材料の製造方法。

【請求項12】 反強誘電性液晶複合材料中の反強誘電性液晶材料が液晶相を示す上限温度を越える温度まで前記混合物を加熱し、次いで前記混合物中に含まれる反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物を硬化させることを特徴とする請求項第10項または第11項に記載の反強誘電性液晶複合材料の製造方法。

【請求項13】 反強誘電性液晶材料が液晶相を示す上限温度を越える温度まで前記混合物を加熱し、次いで冷却しながら前記混合物中の反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物を硬化させることを特徴とする請求項第12

項に記載の反強誘電性液晶複合材料の製造方法。

【請求項14】 少なくとも一方が透明電極であって相互に対向し合う一対の電極を具備し、該電極間には反強誘電性液晶複合材料が充填され、該反強誘電性液晶複合材料が、有機重合体と反強誘電性液晶材料とからなり、前記有機重合体と前記反強誘電性液晶材料とが分散状態にあることを特徴とする液晶素子。

【請求項15】 電圧無印加状態では透明であって、電極間に電圧を印加すると光散乱状態に変化し得ることを特徴とする請求項第14項記載の液晶素子。

【請求項16】 電圧無印加状態では光散乱状態を示し、電極間に電圧を印加すると透明状態に変化し得ることを特徴とする請求項第14項記載の液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、有機重合体と反強誘電性液晶材料とからなる反強誘電性液晶複合材料、この製造方法および反強誘電性液晶複合材料を用いた液晶素子に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 現在、液晶表示装置では表示速度の高速化が求められており、液晶表示装置をマルチプレックス駆動したいという要求もある。他方、光スイッチング素子では光スイッチング速度の高速化が求められている。

【0003】 このため、液晶表示装置の表示パネルのような液晶素子表面からの反射光強度を電気的に変化させる反射型液晶素子では、この反射光強度が電気的に高速に変化することが望まれている。同様に光スイッチング素子に液晶素子を用いた場合には、液晶素子を通過する透過光強度が電気光学的に高速に変化することが望まれている。

【0004】 しかしながら、上記光反射型液晶素子または光透過型液晶素子がTN型液晶素子またはSTN型液晶素子である場合には、この液晶素子は電気光学的に変化する際の応答が遅く、この応答時間は数ミリ秒～数十ミリ秒程度である。

【0005】 そこで、最近ではTN型液晶素子およびSTN型液晶素子で用いられているネマティック液晶材料に代えて強誘電性液晶材料を用い、液晶素子の応答時間を数十マイクロ秒以下にまで短縮する試みがなされている。

【0006】 この強誘電性液晶材料を用いた液晶素子では、強誘電性液晶化合物の自発分極を利用して電気光学的な変化を生じさせている。しかしながら、このような液晶素子に電圧を印加して強誘電性液晶化合物の自発分極の向きを一定方向に揃えた状態にして、この状態を保持すると、この状態を保持している間に液晶素子中の強誘電性液晶材料が分極し、この分極に起因して強誘電性液晶材料内部に内部電場が形成される。この内部電場は

強誘電性液晶材料が電気的に他の状態に移行する際の障害となる。このため、強誘電性液晶材料を用いた液晶素子に長時間電圧を印加し続けると、液晶素子に多少の逆電圧を印加した程度では液晶素子表面からの反射光強度または液晶素子を通過する透過光強度が初期状態に復帰しなくなる。強誘電性液晶材料を用いた液晶素子では、このようなスイッチング不良が生じるという欠点がある。

【0007】 これに対し、最近、反強誘電性液晶材料を用いた液晶素子が提案され、強誘電性液晶材料を用いた液晶素子の欠点、例えば上述したようなスイッチング不良が生じるといった欠点を改良する試みがなされている。

【0008】 しかしながら、この反強誘電性液晶材料を用いた液晶素子は、光学的メモリー性がなく、液晶素子への電圧印加を解除すると液晶素子表面からの反射光強度または液晶素子を通過する透過光強度が自然に初期状態に復帰してしまう。このため、液晶表示装置の表示パネルに反強誘電性液晶材料を用いると、バイアス電圧を印加しなければ表示画像が保持できないという欠点がある。

【0009】 また、強誘電性液晶材料または反強誘電性液晶材料を用いた液晶素子では、液晶素子の電極間距離を $2\mu\text{m}$ 以下に調整しないと、これら電極間に充填されている液晶材料の配向性が電極間の中央部で悪くなる。このため、強誘電性液晶材料または反強誘電性液晶材料を用いた液晶素子では、液晶素子の応答時間を数十マイクロ秒以下にまで短縮することができないという欠点もある。

【0010】 さらに従来の液晶素子、すなわち上述したようなTN型液晶素子、STN型液晶素子および強誘電性液晶材料を用いた液晶素子では、これらの液晶素子中に含まれている液晶材料の屈折率異方性または複屈折率性を利用し、電気的に液晶素子表面からの反射光に含まれている特定偏光光（すなわち波動ベクトルが一定の偏光光）または液晶素子を通過する透過光に含まれている特定偏光光の光強度を変化させている。例えば、これら従来の液晶素子を光スイッチング素子に用いた場合には、液晶素子の前後には、通常、2枚の偏光板が設けられ、これにより第1の偏光板、液晶素子および第2の偏光板を順次通過して特定偏光光のみが出力されるようになっている。

【0011】 従って上記従来の液晶素子では、上記2枚の偏光板によって、通常、入射光強度の75%程度の光損失が生じるので、強力な光源を用いなければ光強度を充分な大きさに変化させることができないなどの欠点がある。

【0012】 また、これら従来の液晶素子は、大画面化が難しく、調光シート、調光ガラスおよび大画面ディスプレイに用いるには不相当であるという欠点もある。さ

らに、液晶材料が液晶化合物のみからなる場合、液晶化合物が高価であるため、液晶材料を含む液晶素子の製造コストが高くなるという欠点もある。

【0013】これに対し、最近、液晶化合物と有機重合体とからなる液晶複合材料が提案されている。例えば特開昭62-260841号公報には強誘電性液晶化合物と有機重合体とからなる液晶複合材料が提案されている。これらの液晶複合材料は、液晶化合物に安価な有機重合体が混合されているので、液晶化合物のみの場合と比較して安価である。

【0014】また、これらの液晶複合材料では、有機重合体が液晶化合物のマトリックスの役割を果たし、これにより液晶複合材料をフィルム状にすることができる。このフィルム状の液晶複合材料を用いれば、液晶素子の大面積化が容易である。また、このフィルム状の液晶複合材料を用いた液晶素子は、調光シート、調光ガラスおよび大画面ディスプレイに用いるのに適している。

【0015】しかしながら、このフィルム状の液晶複合材料を用いた液晶素子は、例えば液晶複合材料が強誘電性液晶化合物と有機重合体とからなる場合、強誘電性液晶材料固有の欠点、例えばスイッチング不良が生じるといった欠点を有している。

【0016】また、通常、液晶化合物と有機重合体との屈折率差は大きく、この屈折率差に起因して液晶化合物と有機重合体とからなる液晶複合材料は、液晶化合物と有機重合体との界面で光散乱が生じる。このため、この種の液晶複合材料を投影型大画面ディスプレイの表示パネルに用いた場合、透明状態と光散乱状態との光学的差異、すなわちコントラストが大きくとれないといった欠点がある。

【0017】さらに、液晶化合物と有機重合体との混合物からなる液晶複合材料を用いた従来の液晶素子は、電圧無印加時に光散乱状態を示し、電圧印加時に透明状態を示す。従ってこの種の液晶素子を調光用窓ガラスとして用いた車両では、何らかの原因で電圧印加時に電源の供給が停止した場合、調光用窓ガラスが光散乱状態を示して不透明となるので安全性に問題が生じるという欠点がある。

【0018】

【発明の目的】本発明は、上記従来技術の問題点を克服するためになされたもので、安価で、電気光学的な応答が速く、しかもスイッチング不良が生じることがなく、調光シート、調光ガラスおよび大画面ディスプレイに用いるのに適した液晶素子、このような液晶素子を形成し得る液晶複合材料および該液晶複合材料の製造方法を提供することを目的としている。

【0019】

【発明の概要】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、有機重合体と反強誘電性液晶材料（反強誘電性液晶化合物ということがある）とからなり、これらの有機重

合体と反強誘電性液晶材料とが分散状態にあることを特徴としている。

【0020】また、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料の製造方法は、有機重合体と反強誘電性液晶材料とを混合する工程を有することを特徴としている。さらに、本発明に係る液晶素子は、相互に対向する一対の電極を具備し、該電極間に反強誘電性液晶複合材料が充填された液晶素子であって、この反強誘電性液晶複合材料が、有機重合体と反強誘電性液晶材料とからなり、前記有機重合体と反強誘電性液晶材料とが分散状態にあることを特徴としている。

【0021】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料、その製造方法および該反強誘電性液晶複合材料を用いた液晶素子について具体的に説明する。

【0022】反強誘電性液晶複合材料

本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、有機重合体と反強誘電性液晶材料とからなり、これらの有機重合体と反強誘電性液晶材料とが相互に分散した状態で存在している。

【0023】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料中では、有機重合体は、透明であって、熱可塑性樹脂

(A)、反応硬化性化合物または反応硬化性樹脂の硬化物(B)、エラストマー(C)およびその他の重合体(D)の1種または2種以上で形成されている。

【0024】前記熱可塑性樹脂(A)としては、ハロゲン化ビニル化合物の重合体およびその共重合体、不飽和アルコールまたは不飽和エーテルの重合体およびその共重合体、不飽和カルボン酸の重合体およびその共重合体、アルコール残基中に不飽和結合を有する化合物の重合体およびその共重合体、酸残基または酸残基とアルコール残基とを有し、これらの残基中に不飽和結合を有する化合物の重合体およびその共重合体、不飽和ニトリル重合体およびその共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体およびその共重合体、複素環式化合物の重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミド、無水カルボン酸誘導体の重合体およびその共重合体、耐熱性有機高分子化合物類

ポリオレフィン類(例：ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリ-4-メチルペンテン-1類、ポリブテン-1類)

アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、およびその誘導体

ポリウレタン類およびポリビニルブチラール類を挙げることができる。

【0025】上記ハロゲン化ビニル重合体およびその共重合体の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共



重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル三元共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレンおよびポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。

【0026】不飽和アルコールまたは不飽和エーテルの重合体およびその共重合体の具体例としては、ポリビニルアルコールおよびポリアリルアルコールのような不飽和アルコールの重合体およびその共重合体；ポリビニルエーテルおよびポリアリルエーテルのような不飽和エーテルの重合体およびその共重合体が挙げられる。

【0027】不飽和カルボン酸の重合体およびその共重合体の具体例としては、アクリル酸およびメタクリル酸などが挙げられる。アルコール残基中に不飽和結合を有する化合物の重合体およびその共重合体の具体例としては、ポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステルおよびポリフタル酸等のポリアリルエステルなどが挙げられる。

【0028】酸残基または酸残基とアルコール残基とを有し、これらの残基中に不飽和結合を有する化合物の重合体およびその共重合体の具体例としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、マレイン酸エステル重合体、マレイン酸エステル共重合体、フマル酸エステル重合体およびフマル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0029】不飽和ニトリル重合体およびその共重合体の具体例としては、アクリロニトリル重合体、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル重合体、メタクリロニトリル共重合体およびポリシアン化ビニリデンなどが挙げられる。

【0030】芳香族ビニル化合物の重合体およびその共重合体の具体例としては、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-p-メチルスチレン、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、スチレン-p-メチルスチレン共重合体、ポリビニルベンゼンおよびポリハロゲン化スチレンなどが挙げられる。

【0031】複素環式化合物の重合体およびその共重合体の具体例としては、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピリジンおよびポリ-N-ピロリドンなどが挙げられる。

【0032】ポリエステル具体例としては、ポリカーボネート化合物などが挙げられ、ポリアミド具体例としては、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミドなどが挙げられる。

【0033】無水カルボン酸誘導体の重合体およびその共重合体の具体例としては、無水マレイン酸、無水フマル酸等の酸無水物の重合体およびその共重合体、並びにこれらの酸無水物をイミド化した化合物の重合体およびその共重合体などが挙げられる。

【0034】耐熱性有機高分子化合物類の具体例として

は、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリアリレートなどが挙げられる。

【0035】また、ポリオレフィン類の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンおよび変性ポリエチレンを含むポリエチレン類などが挙げられる。

【0036】上述したような有機重合体は、反強誘電性液晶材料と相溶性があり、しかも反強誘電性液晶化合物と反応性を有しない、反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物の硬化物(B)で形成されていてもよい。この反応硬化性化合物は、重合性モノマー/およびまたは重合性オリゴマーからなっている。この重合ないし硬化反応は、触媒の存在下または不存在下で進行する。

【0037】このような反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物としては、感熱硬化性樹脂(熱硬化性樹脂)または感熱硬化性化合物、および特定波長領域の放射線、例えば、可視光線、紫外線、赤外線、電子線、X線等に感応して重合・硬化する放射線重合性化合物(光重合性化合物を含む)または放射線重合性樹脂(光重合性樹脂を含む)が用いられる。

【0038】前記反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物は、光重合開始剤の存在下で重合させてもよい。熱硬化性樹脂硬化物の具体例としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂およびシリコン樹脂などが挙げられる。

【0039】放射線重合性樹脂の具体例としては、紫外線感応基、例えばジアゾニウム塩基などを分子中に有する紫外線重合性樹脂が挙げられる。本発明では、放射線重合性化合物として、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートおよびトリス(アクリルオキシエチル)イソシアヌレートなどの放射線重合性モノマーを用いることもできる。これらのモノマーを重合させる際に触媒を用いてもよい。

【0040】好ましくは芳香環を有する2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレートなどが放射線重合性化合物として用いられる。

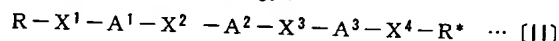
【0041】また、有機重合体形成用エラストマー(C)としては、23℃における引張りモジュラスが、通常、0.1kg/cm<sup>2</sup>~2000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1kg/cm<sup>2</sup>~1500kg/cm<sup>2</sup>の範囲にある有機重合体または共重合体を用いられる。

【0042】本発明で用いられるエラストマー(C)

は、次のような性質を有している。このエラストマー (C) のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は、通常、-150℃ ~ +50℃、好ましくは-80℃ ~ -20℃であり、135℃のデカリン中で測定したエラストマー (C) の極限粘度 [η] は、0.2 dl/g ~ 10 dl/g、好ましくは1 dl/g ~ 8 dl/gであり、エラストマー (C) の密度は、通常、0.82 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.96 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.84 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.92 g/cm<sup>3</sup>であり、X線回折法によって測定したエラストマー (C) の結晶化度は、通常、30%以下、好ましくは25%以下である。

【0043】このようなエラストマー (C) の具体例としては、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、エチレン-ブタジエン共重合体ゴムおよびイソプレン-イソブチレン共重合体ゴムなどが挙げられる。

【0044】さらに上記 (A)、(B) および (C) 以外の有機重合体としては、ポリビニルカルバゾールのよ



で表わされる化合物が挙げられる。

【0048】上記式 [11] において、Rは、炭素数4 ~ 20個のアルキル基または炭素数4 ~ 20個のポリフルオロアルキル基を表わす。これらの基中に存在する-C H<sub>2</sub>-基または-C F<sub>2</sub>-基の一部は、ヘテロ原子同士が結合しないように-O-、-S-、-CO-、-CHX- (Xはハロゲン原子)、-O-CO-、-O-COO-、-COO-および-CH=CH-よりなる群から選ばれた少なくとも一種の基で置換されているもよい。これらのアルキル基またはポリフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれの形態を有しているもよい。

【0049】前記Rが直鎖状のアルキル基または直鎖状のポリフルオロアルキル基である分子は、棒状構造をとり易く、反強誘電性液晶を形成する上で好ましい。このような炭素数4 ~ 20個の直鎖状アルキル基の具体例としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。また、炭素数4 ~ 20個のポリフルオロアルキル基の具体例としては、上記アルキル基の水素原子がフッ素原子で置換された基などが挙げられる。なお、これらのアルキル基またはポリフルオロアルキル基は光学活

\*うなカルバゾール骨格を有する重合体；メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース類などが用いられる。

【0045】これらの有機重合体のうち、可視光に対して光透過率の高い有機重合体が好ましく用いられ、特に反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物の硬化物 (B) が好ましい。

【0046】上記のような有機重合体は、通常、1.30 ~ 1.70、好ましくは1.40 ~ 1.65の屈折率を有している。本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、上述したような有機重合体と共に反強誘電性液晶材料を含んでいる。

【0047】この反強誘電性液晶材料は、反強誘電性液晶複合材料中では反強誘電性を示す化合物の集合体の形で存在していると考えられる。このような反強誘電性液晶材料 (反強誘電性液晶化合物) としては、具体的には次式 [11] :

20 性を有していてもよい。

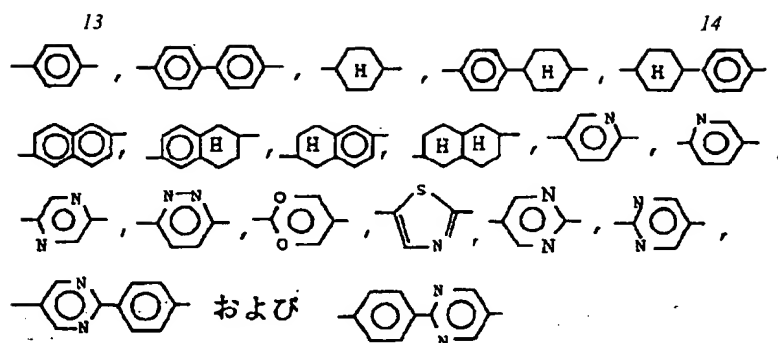
【0050】また、上記式 [11] において、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>およびX<sup>4</sup>は、それぞれ独立して-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-S-S-、-CO-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CO-、-NH-CO-、-CO-NH-、-CO-、-NH-、-O-、および-S-から選ばれた1種の基または単結合である。

【0051】このうち、X<sup>1</sup>およびX<sup>4</sup>は、それぞれ独立して-COO-、-OCO-、-CO-および-O-から選ばれた1種の基または単結合であることが好ましい。さらにX<sup>1</sup>は-O-、-COO-または単結合であることが特に好ましく、X<sup>4</sup>は-COO-、-OCO-、-CO-および-O-から選ばれた1種の基であることが特に好ましい。また、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立して-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-および-OCH<sub>2</sub>-から選ばれた1種の基または単結合であることが好ましい。

【0052】上記式 [11] において、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>およびA<sup>3</sup>は、それぞれ独立して次式

40 【0053】

【化5】

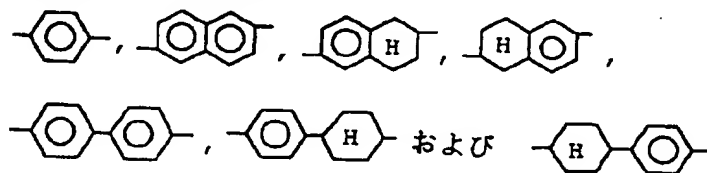


【0054】で表わされる2価の基から選ばれた1種または単結合であって、かつA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>およびA<sup>3</sup>の内、少なくとも1種の基は上記式から選ばれた2価の基であ \*

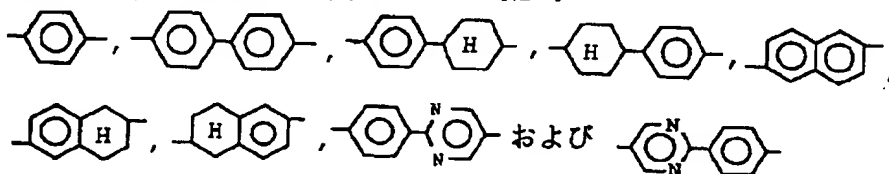
＊る。このうち、A<sup>1</sup>は、次式

【0055】

【化6】



【0056】から選ばれた1種の基であることが好まし 20 ※ 【0057】  
い。また、A<sup>2</sup>およびA<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、次式 ※ 【化7】



【0058】から選ばれた1種の基であることが好ましい。上記式【II】において、R\*は、不整炭素を有する炭素数4～20の光学活性基である。さらにこの光学活

★性基の不整炭素にはフッ素原子のようなハロゲン原子が結合していてもよい。

【0059】またこのR\*は、次式【III】

…【III】

で表わされる光学活性基であることが好ましい。

—、—O—COO—、—COO—および—CH=CH—よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基で置換されていてもよい。

【0060】上記式【III】において、Q<sup>1</sup>は—(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>—であり、qは0～6の整数である。また、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のポリフルオロアルキル基およびハロゲン原子から選ばれた相互に異なった基または原子である。ただし、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>が共にハロゲン原子であることはない。

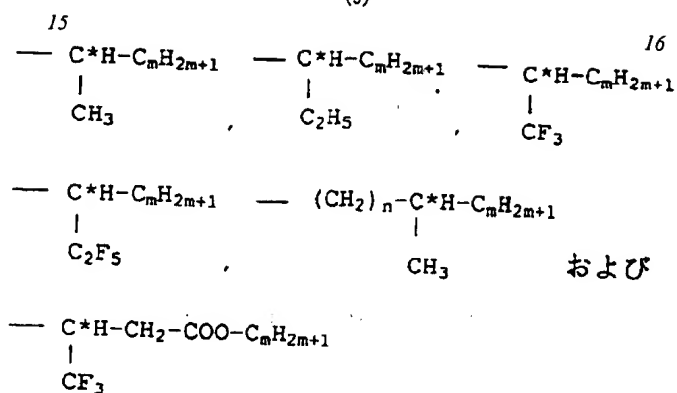
【0062】特に、上記式【III】において、Q<sup>1</sup>が単結合または—CH<sub>2</sub>—のいずれかであり、かつQ<sup>2</sup>が、—CH<sub>3</sub>、—CF<sub>3</sub>、—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>から選ばれた一種の基であることが好ましい。

【0061】さらにQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>中に存在する—CH<sub>2</sub>—基または—CF<sub>2</sub>—基の一部は、ヘテロ原子同士が結合しないように—O—、—S—、—CO—、—CHX— (Xはハロゲン原子)、—CHCN—、—O—CO

40 基であることが好ましい。

【0064】

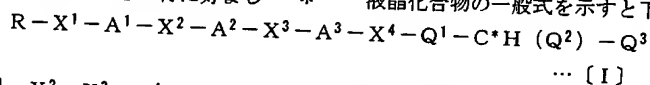
【化8】



【0065】上記式において、 $m$ は3~10の整数であり、 $n$ は1または2である。さらに $R^*$ は、上記式で表わされる基の中でも $-\text{C}^*\text{H}(\text{CF}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$ または $-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$ であることが特に好まし \*

\*い。

【0066】上記反強誘電性液晶化合物のうちで、本発明に係る反強誘電性液晶材料として好ましい反強誘電性液晶化合物の一般式を示すと下記の通りである。

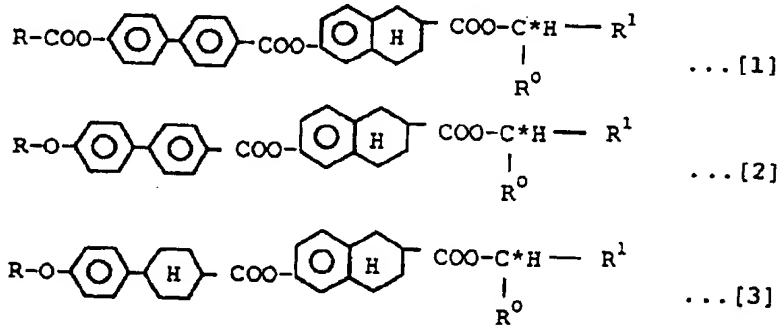


上記式 [I] 中、 $R$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ および $Q^3$ は、式 [II] および [III] で定義されたものと同様の意味を表わす。

※も、反強誘電性液晶化合物としては、下記式 [1] ~ [15] で表される化合物が好ましい。

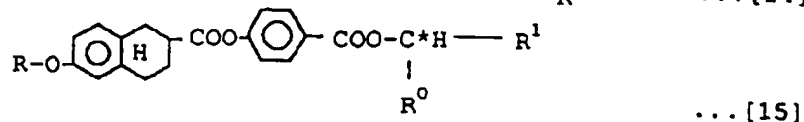
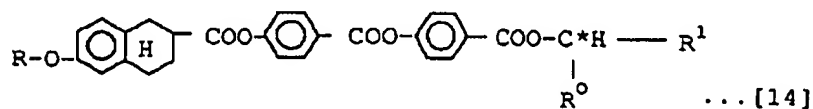
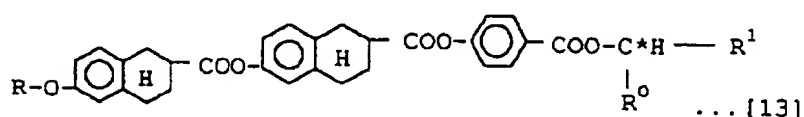
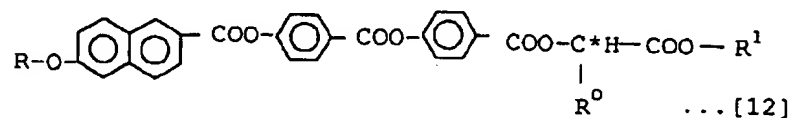
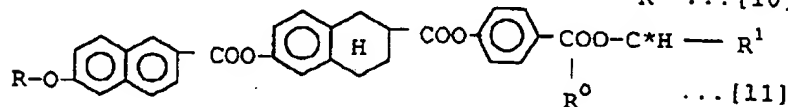
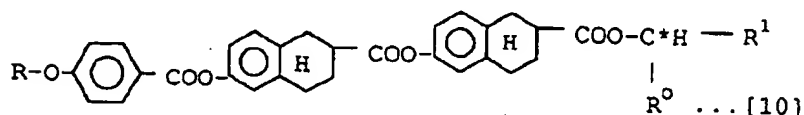
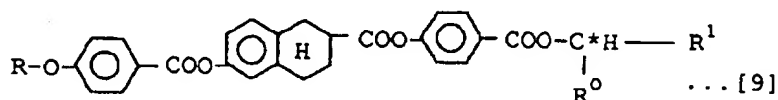
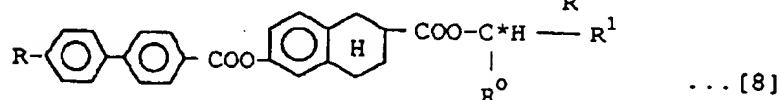
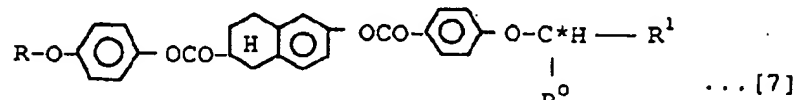
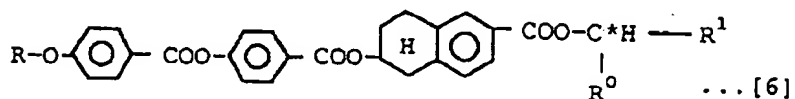
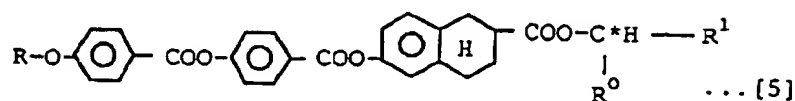
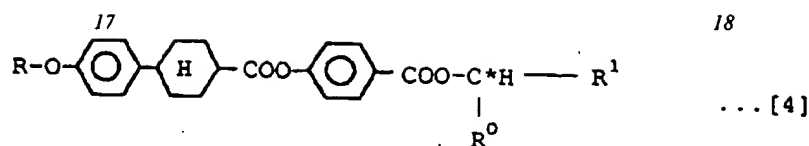
【0067】上記式 [I] で表わされる化合物の中で ※

20 【0068】  
【化9】



【0069】

【化10】



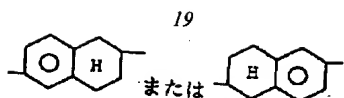
【0070】上記式〔1〕～〔15〕において、Rは、光学活性を有していてもよい炭素数5～20の炭化水素基である。またR<sup>0</sup>はメチル基、エチル基およびトリフルオロメチル基から選ばれる1種の基であり、R<sup>1</sup>はR<sup>0</sup>と異なる炭素数2～6のアルキル基である。

【0071】また、上記式〔I〕または〔II〕で表わされる反強誘電性液晶化合物のなかでも、とりわけ好まし

い化合物は、上記式〔I〕、〔II〕または〔III〕におけるA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>およびA<sup>3</sup>のうち少なくとも1つが、下記式

【0072】

【化11】

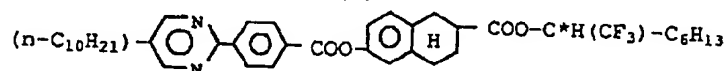
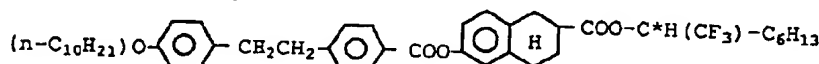
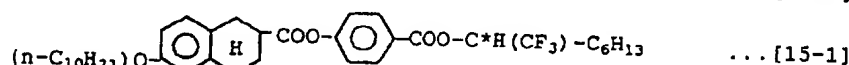
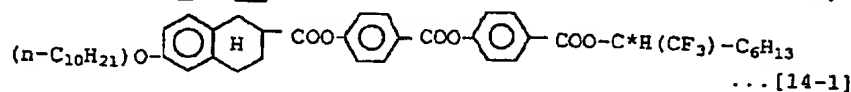
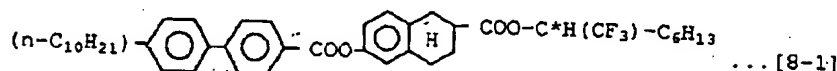
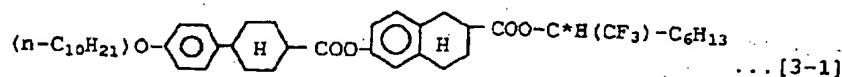
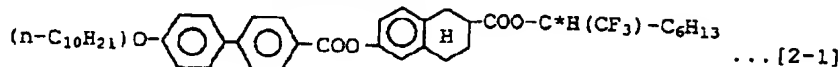


\*化合物を具体的に示すと下記の通りである。

【0074】

【化12】

【0073】で表わされる。このような反強誘電性液晶\*



【0075】上記式【I】または【II】で表わされる反強誘電性液晶化合物は、例えば、光学活性基を有するアルコールとカルボン酸とのエステル化反応、または光学活性基を有するアルコール誘導体とカルボン酸誘導体とのエステル交換反応等によって合成することができる。

【0076】これらの反強誘電性液晶化合物の具体例、合成方法等の詳細は、本願出願人が先に出願した特開平3-251556号公報、特開平4-202159号公報、特開平4-360851号公報、特開平5-105644号公報、特願平3-136513号明細書（EP第431、929号明細書）および特願平3-347122号明細書などに記載されている。

【0077】このような式【I】または【II】で表わされる反強誘電性液晶材料は、反強誘電性液晶複合材料中で反強誘電相を有し、屈折率異方性を示す。また、これらの反強誘電性液晶材料の屈折率は、通常、1.40～1.80、好ましくは1.43～1.70である。

【0078】この反強誘電性液晶材料の屈折率と上記有機重合体の屈折率との比較から明らかなように、有機重合体を適宜選択することにより、上記反強誘電性液晶材料の屈折率と有機重合体との屈折率差をほとんどなくすることができる。このように反強誘電性液晶材料と有機重合体との屈折率差がほとんどない場合、反強誘電性液晶複合材料は高い透明度を有する。

【0079】上述したように反強誘電性液晶複合材料中に含まれている反強誘電性液晶材料の配向方向が互いに異なると、それぞれの反強誘電性液晶材料が屈折率異方性を有するため、反強誘電性液晶複合材料中で光散乱が生じ、反強誘電性液晶材料が一定方向に配向している状

態と比較して反強誘電性液晶複合材料の透明度が異なる。

【0080】この反強誘電性液晶複合材料の光散乱状態と透明状態との透明度の差異は、例えば電気光学的に生じさせることができる。このような性質を利用して本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、液晶表示装置の表示パネル、調光シート、調光ガラスなどのような電気光学的な液晶素子に用いられる。

【0081】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料をこのような電気光学的な液晶素子に用いる場合、透明状態において上記反強誘電性液晶複合材料中に含まれている反強誘電性液晶材料と有機重合体との屈折率差は、0～±0.15の範囲にあることが好ましい。また、この範囲の屈折率差は、上述したように反強誘電性液晶材料と有機重合体とを選択することにより簡単に調整できる。

【0082】また、上述した反強誘電性液晶複合材料の光散乱状態と透明状態との透明度の差異に関連して、本発明では、電圧無印加状態で光散乱状態を示し、少なくとも一方が透明な電極間に挟持して該電極間に電圧を印加すると透明になり得るような反強誘電性液晶複合材料と、電圧無印加状態では透明であって、少なくとも片方が透明な電極間に挟持して該電極間に電圧を印加すると光散乱状態を示し得るような反強誘電性液晶複合材料とが提供される。

【0083】これらの反強誘電性液晶複合材料を液晶素子、特に調光フィルム、調光ガラスに用いる場合、反強誘電性液晶複合材料の厚さは2～200μm、好ましくは5～100μm、特に好ましくは7～40μmに調整される。

21

【0084】また、反強誘電性液晶複合材料中に含まれる有機重合体と反強誘電性液晶材料との重量比は、通常、10:90~90:10であり、20:80~80:20であることが好ましい。有機重合体と反強誘電性液晶材料との重量比をこのように調整すると、反強誘電性液晶複合材料中に含まれている反強誘電性液晶材料の配向状態を有機重合体によって阻害されることなく電氣的にスムーズに変化させることができる。

【0085】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料中に多量の有機重合体を含有させることによりフィルム状の反強誘電性液晶複合材料が得られる。逆に、反強誘電性液晶複合材料中に含まれている有機重合体の量が少ない場合には半固体状の反強誘電性液晶複合材料が得られる。

【0086】このように反強誘電性液晶複合材料中に含まれている有機重合体の量が多い場合でも少ない場合でも、反強誘電性液晶複合材料中に含まれる反強誘電性液晶材料は、複数の小滴またはドメインとして分散されている。すなわち、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料中に含まれる有機重合体の量が多いと、図1(a)、図1(b)に示すように、反強誘電性液晶材料2は、有機重合体3中に、可視光波長の数倍程度の大きさを有する小滴として分散しているような状態で存在している。逆に、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料中に含まれる有機重合体の量が少ないと、図2(a)、図2(b)に示すように、反強誘電性液晶複合材料1中で反強誘電性液晶材料2が連続した複数のドメインからなる連続相を形成し、この反強誘電性液晶材料2中に有機重合体が分散し、この有機重合体は3次元ネットワークを形成している。

【0087】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、上記有機重合体および反強誘電性液晶材料以外にも、必要に応じて他の液晶材料および添加剤などを含有してもよい。

【0088】例えば、添加剤としては、導電性付与剤、寿命向上剤などの公知の液晶材料用添加剤が挙げられる。また、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料が反強誘電相を形成し得る範囲内で、反強誘電相を有しない他の液晶材料を反強誘電性液晶複合材料中に配合することができる。この反強誘電相を有しない他の液晶材料は、このような性質を有する液晶化合物のみから構成されていてもよく、また、このような液晶化合物を含む組成物であってもよい。

【0089】また、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料を液晶素子に用いる場合、この反強誘電性液晶複合材料を挟持する電極間距離を一定に保持するため、絶縁性無機粒子、絶縁性無機繊維などの絶縁性スペーサを反強誘電性液晶複合材料中に少量配合することもできる。

【0090】反強誘電性液晶複合材料の製造方法

本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、有機重合体、

22

反強誘電性液晶材料、および必要に応じて上述したような他の成分を混合する工程を経て製造される。

【0091】すなわち、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、上記のような有機重合体、反強誘電性液晶材料、および必要に応じて他の液晶材料用成分からなる混合物を用いて、乾湿製膜法、溶液流延法、溶液塗布法および水上延展法などでこれらの混合物をフィルム状に成形する工程を経て製造される。

【0092】本明細書中で、有機重合体とは、上述した熱可塑性樹脂(A)、反強誘電性化合物とは反応性を有しない反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物の硬化物(B)、エラストマー(C)および上述したようなその他の有機重合体(D)の1種または2種以上からなる。

【0093】このような有機重合体としては、具体的には、上述したような材料が挙げられる。例えば、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料の製造方法で有機重合体として熱可塑性樹脂(A)を用いる場合、有機重合体と反強誘電性液晶材料とを含む混合物を、有機重合体の良溶媒、または良溶媒と貧溶媒との混合液に溶解し、得られた溶液を用いて溶液流延法、溶液塗布法または水上延展法などで上記混合物をフィルム状に成形する工程を経て製造される。

【0094】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料は、有機重合体として重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマーである反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物と、反強誘電性液晶材料とを混合し、この混合物を、例えば液晶素子の電極間に注入するなどして所定の形状に成形し、次いでこの混合物中の反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物を重合硬化させることによっても製造することができる。

【0095】これらの反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物の硬化は、常法に従って行なわれる。すなわち、反応硬化性樹脂が熱硬化性樹脂の場合には、基本的には熱硬化性樹脂の反応温度以上に加熱することにより熱硬化性樹脂が硬化する。また、反応硬化性樹脂(化合物)が放射線重合性樹脂(化合物)である場合、この放射線重合性樹脂(化合物)の感応波長域の放射線を放射線重合性樹脂(化合物)に照射することにより放射線重合性樹脂(化合物)が重合硬化する。

【0096】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料の製造方法では、上記混合物の成形過程で、反強誘電性液晶材料が所定の方向に配向した反強誘電性液晶複合材料が製造されるように、この混合物に電氣的配向処理または磁氣的配向処理を行なってもよい。また、上記混合物の成形過程で、反強誘電性液晶材料が液晶相を示す上限温度を越えるまで上記混合物を加熱し、次いで徐冷することもできる。

【0097】この場合、この加熱徐冷処理を行ないながら上述したような電氣的配向処理または磁氣的配向処理を行なうことが好ましい。このような処理を上記混合物

の成形過程で行なうと、反強誘電性液晶複合材料中で反強誘電性液晶材料が所定の方向にスムーズに配向する。例えば、製造されるフィルム状反強誘電性液晶複合材料のフィルム面に平行な磁界を形成するか、あるいは上記混合物を電極間に挟持し、この電極間に直流電圧を印加した場合、反強誘電性液晶複合材料中で反強誘電性液晶材料の分子長軸がフィルム面に平行に配向し、屈折率 $n_E$ を有する反強誘電性液晶材料を含む反強誘電性液晶複合材料が得られる。この屈折率 $n_E$ は、反強誘電性化合物の分子長軸方向の屈折率である。また、製造されるフィルム状反強誘電性液晶複合材料のフィルム面に垂直な磁界を形成するか、あるいは上記混合物を電極間に挟持し、この電極間に交流電圧を印加すると、反強誘電性液晶複合材料中で反強誘電性化合物の分子長軸がフィルム面に垂直に配向し、屈折率 $n_0$ を有する反強誘電性液晶材料を含む反強誘電性液晶複合材料が得られる。この屈折率 $n_0$ は、反強誘電性化合物の分子短軸方向の屈折率である。

【0098】特に上記混合物中に含まれている有機重合体が重合性モノマーおよび／または重合性オリゴマーなどからなる反応硬化性化合物（樹脂）の硬化物である場合に、上記のような電氣的配向処理または磁氣的配向処理を行なうのが好ましい。この場合、有機重合体が熱可塑性樹脂（A）である場合と異なり、溶媒を配合する必要がないので、この溶媒によって邪魔されることなく、反強誘電性液晶複合材料中で反強誘電性液晶材料を所定の方向に配向させることができる。

【0099】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料の製造方法では、電気光学的なコントラストの大きな液晶素子が得られるように、上記混合過程で反強誘電性液晶複合材料の透明度が調整される。すなわち、反強誘電性液晶複合材料を少なくとも一方が透明である電極間に挟持し、この電極間に電圧を印加している状態（以下、電圧印加状態という）で、あるいはこの電極間に電圧を印加していない状態（以下、電圧無印加状態という）で、反強誘電性液晶複合材料の透明度が最も高くなるように、反強誘電性液晶複合材料の製造に用いられる有機重合体と、反強誘電性液晶材料とが選択される。

【0100】ここで、電圧印加状態で反強誘電性液晶複合材料は、上述したように反強誘電性液晶複合材料中で反強誘電性化合物の分子長軸がフィルム面、すなわち電極面に垂直に配向しており、反強誘電性液晶複合材料に含まれる反強誘電性液晶材料は屈折率 $n_0$ を有している。

【0101】また、上述したような電氣的配向処理または磁氣的配向処理を行なって製造された反強誘電性液晶複合材料に含まれる反強誘電性液晶材料は、屈折率 $n_E$ を有している。他方、このような処理を行わないで製造された反強誘電性液晶複合材料に含まれる反強誘電性液晶材料の屈折率 $n_{lc}$ は、上記屈折率 $n_0$ および $n_E$ の中

間値を示す。

【0102】ここで、反強誘電性液晶材料として、上記式〔I〕または〔II〕で表わされる化合物を用いた場合、上記式〔I〕または〔II〕で表わされる反強誘電性液晶材料の屈折率 $n_{lc}$ は、通常、1.40～1.80、好ましくは1.43～1.70であり、有機重合体の屈折率 $n_P$ が、通常、1.30～1.70、好ましくは1.40～1.65であることから、有機重合体と反強誘電性液晶材料とを選択して混合することにより、反強誘電性液晶材料と有機重合体との屈折率差 $\Delta N = n_{lc} - n_P$ 、 $\Delta N_0 = n_0 - n_P$ および $\Delta N_E = n_E - n_P$ のいずれの値も $0 \sim \pm 0.15$ の範囲に調整することができる。従って本発明に係る反強誘電性液晶複合材料を製造する際、反強誘電性液晶材料として、上記式〔I〕または〔II〕で表わされる化合物を用いることが好ましい。

【0103】上記 $\Delta N$ または $\Delta N_0$ が $0 \sim \pm 0.15$ である場合、反強誘電性液晶複合材料の透明度が電圧無印加状態で高くなり、電圧印加状態の反強誘電性液晶複合材料で光散乱が生じ、電圧印加状態での透明度が低くなる。また、 $\Delta N_E$ が $0 \sim \pm 0.15$ である場合、反強誘電性液晶複合材料の透明度が電圧印加状態で最も高く、電圧無印加状態の反強誘電性液晶複合材料で光散乱が生じ、電圧無印加状態での透明度が低くなる。

【0104】本発明では、上記 $\Delta N_E$ が $0 \sim \pm 0.15$ の範囲に調整されるように有機重合体と反強誘電性液晶材料とを選択して混合し、さらに必要に応じて添加剤などを添加し、得られた混合物からフィルム状反強誘電性液晶複合材料が形成される。この混合物からフィルムを形成する過程で、このフィルム状反強誘電性液晶複合材料のフィルム面に平行に反強誘電性液晶材料が配向するような電氣的配向処理または磁氣的配向処理を行ないながら反強誘電性液晶複合材料を製造することが好ましい。このように反強誘電性液晶複合材料のフィルム面に略平行に反強誘電性液晶材料が配向する電氣的配向処理条件は、反強誘電性液晶複合材料の組成、厚さなどに応じて変化し、特に限定できるものではないが、通常、5kHz～50kHz、好ましくは10kHz～30kHzの周波数および10ボルト～200ボルト、好ましくは50ボルト～150ボルトの交流電圧を上記混合物からフィルムを形成する過程で、この混合物を挟持する電極間に印加することが望ましい。

【0105】このようにして製造した反強誘電性液晶複合材料は、上記混合物からフィルムを形成する過程で電場もしくは磁場を印加しないで製造された反強誘電性液晶複合材料に比較して電気光学的なコントラストが大きい。すなわち、上記のようにして製造された反強誘電性液晶複合材料は、電圧無印加状態でほぼ屈折率 $n_0$ を有する。この屈折率 $n_0$ と電圧印加状態での屈折率 $n_E$ との絶対値差 $|n_0 - n_E|$ は、電圧無印加状態でほぼ屈折率 $n_{lc}$ を有する反強誘電性液晶材料の屈折率 $n_{lc}$ と電圧印



加状態での屈折率 $n_E$ との絶対値差 $|n_{LC}-n_E|$ よりも大きい。

#### 【0106】液晶素子

以上のようにして製造される反強誘電性液晶複合材料は、光シャッター等の光スイッチング素子、光変調素子などのような光透過型液晶素子、および液晶表示装置の表示パネルなどのような光反射型液晶素子に用いることができる。

【0107】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料を用いた液晶素子の一例を図3に示す。図3に示す液晶素子10は、相互に電極面が対向し合う一対の電極20、20と、この電極20、20間に充填された反強誘電性液晶複合材料1とから構成されている。また、この反強誘電性液晶複合材料1中には略同一径を有する複数の絶縁性球状粒子30、・・・が分散しており、これら複数の絶縁性球状粒子30、・・・によって電極20、20間距離が一定に保持されている。

【0108】上記一対の電極20、20のうち、少なくとも一方は透明電極であって、この透明電極を通して電極20、20間に充填された反強誘電性液晶複合材料1の電気光学的な変化が観察できるようになっている。

【0109】すなわち、一対の電極20、20のうち、一方の電極が透明であって、他方が不透明な場合には、光反射型液晶素子として用いられ、両方の電極が透明な場合には、光透過型液晶素子または光反射型液晶素子として用いられる。

【0110】図3では、一対の電極20、20のそれぞれが、透明基板20aとその上に形成された透明電極膜20bとからなり、それぞれの透明電極膜20bと反強誘電性液晶複合材料1とが接触している。

【0111】透明基板20aとしては、通常、0.01～1.0mmのガラス基板が用いられるが、このガラス基板の少なくとも一方に可撓性を有するプラスチックフィルムを用いてもよい。なお、透明基板20aとしてガラス基板を用いる場合には、ガラス基板から溶出したアルカリ成分が反強誘電性液晶複合材料1中に侵入するのを防止するため、ガラス基板と電極膜との間に酸化珪素等を主成分とするアンダーコート層を設けることが好ましい。

【0112】また、透明電極膜20bとしては、厚さ100～2000オングストロームのITO膜などが挙げられる。なお、上記絶縁性球状粒子30は、電極20、20間距離を一定に保つためのスペーサとして用いられているが、絶縁性球状粒子30に代えて他のスペーサ、例えば絶縁性無機繊維などを用いてもよい。

【0113】図3に示す液晶素子10は、次のようにして製造される。反強誘電性液晶複合材料1中に含まれている有機重合体と反強誘電性液晶材料との重量比は、通常、10:90～90:10、好ましくは20:80～80:20に調整されているが、反強誘電性液晶複合材

料1中に含まれている有機重合体の量が多く、反強誘電性液晶複合材料1がフィルム状であって十分な自己支持性を有する場合には、このフィルム状反強誘電性液晶複合材料1の両面に、蒸着法、スパッタリング法などの公知の薄膜形成方法でITO膜などの透明電極膜20bを形成する。このようにしてフィルム状反強誘電性液晶複合材料1の両面に透明電極膜20bが形成された積層体をそのまま液晶素子10として用いることもできるが、通常、両透明電極膜20bの表面に、例えば接着剤などを用いてガラス基板などの透明基板20aが積層するなどの方法で液晶素子10が製造される。

【0114】逆に反強誘電性液晶複合材料1中に含まれている有機重合体の量が少なく、反強誘電性液晶複合材料1が半固体状であって十分な自己支持性を有しない場合には、例えば反強誘電性液晶複合材料1中に上述したような絶縁性球状粒子または絶縁性無機繊維を配合して、この反強誘電性液晶複合材料1を一対の電極20、20間にサンドウィッチするなどの方法で液晶素子10が製造される。

【0115】また、反強誘電性液晶複合材料1を製造する際に用いられる有機重合体が重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマーなどからなる反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物の硬化物であって、有機重合体と反強誘電性液晶材料との混合物が十分な流動性を有する場合、この混合物にさらに上述したような絶縁性球状粒子または絶縁性無機繊維を配合して、得られた混合物を一対の電極20、20間に注入し、次いでこの混合物中の反応硬化性樹脂または反応硬化性化合物を硬化させる方法でも液晶素子10が製造される。なお、この場合にも、反強誘電性液晶複合材料1中に含まれている反強誘電性液晶材料が電極20、20面に平行に配向するような処理を行ないながら反強誘電性液晶複合材料を製造することが好ましい。

【0116】これらの方法により、上述したように反強誘電性液晶材料と有機重合体との屈折率差 $\Delta N$ 、 $\Delta N_0$ および $\Delta N_E$ のいずれかの値が透明状態で $0 \sim \pm 0.15$ の範囲に調整された液晶素子10が製造される。このうち、 $\Delta N$ または $\Delta N_0$ が透明状態で $0 \sim \pm 0.15$ の範囲に調整された液晶素子10は、電圧無印加状態では透明であって、電圧印加状態で光散乱状態を示すので、車載用調光窓ガラス用の液晶素子として好ましい。特に $\Delta N_0$ が $0 \sim \pm 0.15$ の範囲に調整された液晶素子10は、電気光学的なコントラストが高いので好ましい。

【0117】この液晶素子10の電気光学的なコントラストは、液晶素子10に印加される電圧および液晶素子10中に含まれている反強誘電性液晶複合材料1の厚さに応じて変化する。

【0118】例えば液晶素子10を調光シートまたは調光ガラスに用いた場合、調光層としての反強誘電性液晶複合材料1の厚さは、印加電圧を低くしてコントラスト

高めるといふ観点から、通常、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $7 \sim 40 \mu\text{m}$ に調整される。

【0119】本発明に係る液晶素子は、その中に含まれている反強誘電性液晶複合材料がこのような厚いが、それにもかかわらず、この反強誘電性液晶複合材料を用いた液晶素子の電気光学的な応答速度は、反強誘電性液晶複合材料の厚さから予測される応答速度よりも高い。これは、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料中に含まれている反強誘電性液晶材料が複数の小滴またはドメインに分割され、それぞれの小滴またはドメイン毎に、小滴またはドメインを形成している分子の配向性が電気光学的に制御されていることに起因すると推定される。

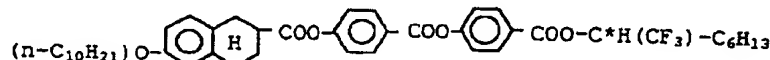
【0120】上記方法で得られた液晶素子10は、電圧無印加状態で透明（または不透明）であって、電極20、20間に所定値以上の電界が形成されるように電圧を印加すると、不透明状態（または透明状態）に変化する。

【0121】また、この反強誘電性液晶複合材料1を用いた液晶素子10は、電気光学的な応答速度が高く、しかも強誘電性液晶材料を用いた液晶素子のようなスイッチング不良が生じることがない。

【0122】さらにこの反強誘電性液晶複合材料1を用いた液晶素子10は、有機重合体の含量が多くなるほど、メモリー性があらわれる。逆に有機重合体の含量が少ないと、メモリー性は失われる。液晶表示パネルとして使用する場合にはメモリー性が必要なことから、メモリー性を発揮する電界領域に移行するようなバイアス電圧を印加することにより、液晶表示装置の表示パネルなどとして用いることができる。

【0123】

【発明の効果】本発明に係る反強誘電性液晶複合材料に\*



...[14-1]

【0128】別に $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ のガラス板を2枚用意して、それぞれのガラス板の片面にITO電極膜を形成した。このITO電極膜が形成された2枚のガラス板をITO膜が対面するように配置し、このITO電極膜間に上記反強誘電性液晶複合材料用組成物を注入した。このようにして得られた液晶素子用積層体を $3.5\text{m}/\text{分}$ の速度で紫外光中を通過させ、この積層体中の紫外線硬化性モノマーを硬化させたところ、有機重合体と反強誘電性液晶材料との混合物を含み、有機重合体と反強誘電性液晶材料とが相互に分散している厚さ $11\mu\text{m}$ の反強誘電性液晶複合材料が透明電極間に挟持された構成の液晶素子が製造された。

【0129】硬化条件は次の通りである。

光源…メタルハライドランプ ( $80\text{W}/\text{cm}$ )

\*よれば、安価で、電気光学的な応答が速く、スイッチング不良が生じることがなく、しかも表示画面が大きくなるような液晶素子が提供される。

【0124】また、本発明に係る反強誘電性液晶複合材料の製造方法によれば、このような優れた性質を有する反強誘電性液晶複合材料が提供される。さらに、本発明によれば、電圧無印加状態で透明であって、電圧印加状態で光散乱状態に変化し得る液晶素子が提供される。本発明で得られた液晶素子は、車載用調光窓ガラス、投射型大画面ディスプレイ用表示パネルなどに用いるのに適している。

【0125】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。以下に示す実施例において「%」とのみ記載しているが、特に断りのない限り、この「%」は「重量%」を意味する。

【0126】

【実施例1】有機重合体形成用材料として紫外線硬化性モノマーであるトリメチロールプロパントリアクリレート19、8%、重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.2%、および反強誘電性液晶化合物として下記化合物80%を混合した。この混合物に平均粒径 $10\mu\text{m}$ のシリカ粉を少量加えて混合し、反強誘電性液晶複合材料用組成物を得た。

用いた反強誘電性液晶化合物

4-[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-テトラヒドロ-6''-n-デシルオキシ-2''-ナフトイルオキシ)]

安息香酸R-1''-トリフルオロメチルヘプチルエステル【例示化合物14-1】:

【0127】

【化13】

照射エネルギー量… $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ に相当する。

【0130】このようにして製造された液晶素子の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、上記モノマーが3次的に結合した有機重合体が観察された。この液晶素子の両透明電極間に回路を形成し、液晶素子に電圧が印加されていない状態で液晶素子中の反強誘電性液晶複合材料を透過する光の透過率を測定したところ10%であった。

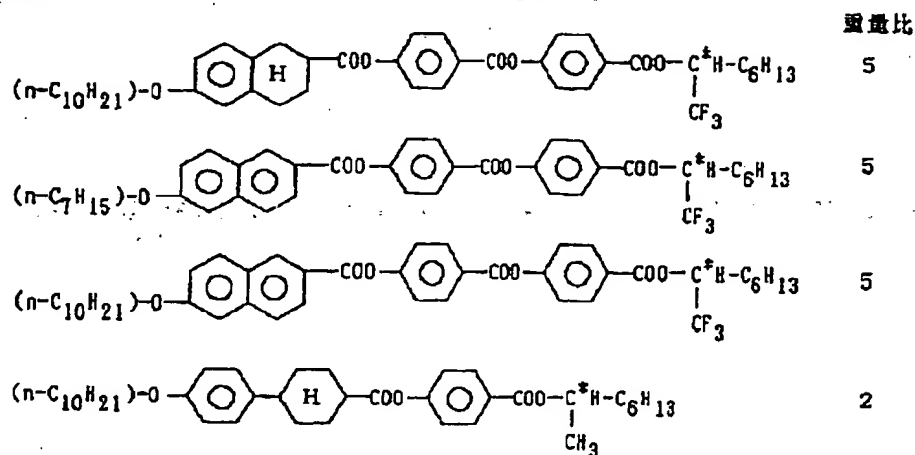
【0131】次いで、この液晶素子に直流電圧20Vを印加しながら、上記と同様の光透過率を測定したところ55%であった。この液晶素子に10Hz、80Vの交流電圧を印加した際の電気光学的応答時間は $910\mu\text{s}$ であった。

【0132】

【実施例 2】実施例 1 で用いた反強誘電性液晶化合物に  
代えて下記組成物

\* 【0133】

\* 【化14】



【0134】を用い、重合開始剤として 1-(4-イソ  
プロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロ  
パン-1-オン (商品名 ダロキュア、メルク社製) を  
用い、液晶素子用積層体中の透明電極間に 150V の交  
流電圧を印加した状態で、液晶素子用積層体の基板全体  
が 110℃ になるまで加熱し、次いで冷却しながら、静  
止状態の同液晶素子用積層体に紫外線を照射し、この積  
層体中の紫外線硬化性モノマーを硬化させた以外は、実  
施例 1 と同様にして液晶素子を製造した。

【0135】この液晶素子の電圧無印加状態での光透過  
率、電圧印加状態の光透過率および電気光学的応答時間  
を実施例 1 と同様にして測定したところ、電圧無印加状  
態での光透過率は 90%、直流電圧印加状態の光透過率  
は 60%、電気光学的応答時間は 820μ秒であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る反強誘電性液晶複合材  
料を説明する第 1 の実施例を示す図面である。

【図 2】 図 2 は、本発明に係る反強誘電性液晶複合材  
料を説明する第 2 の実施例を示す図面である。

【図 3】 図 2 は、本発明に係る液晶素子の一例を示す  
断面図である。

【符号の説明】

- 1 …反強誘電性液晶複合材料
- 2 …反強誘電性液晶材料
- 3 …有機重合体
- 10 …液晶素子
- 20 …電極
- 20a …透明基板
- 20b …透明電極膜
- 30 …絶縁性球状粒子

【図1】

図1a

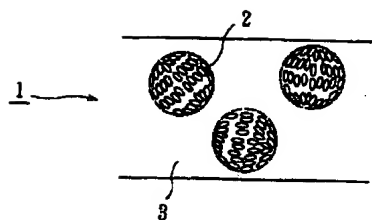
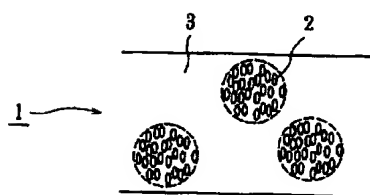


図1b



【図2】

図2a

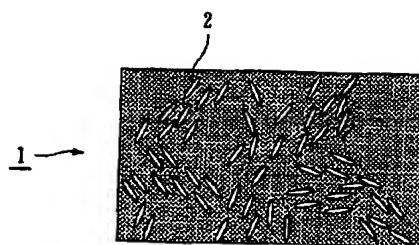
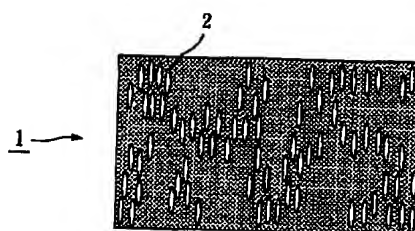
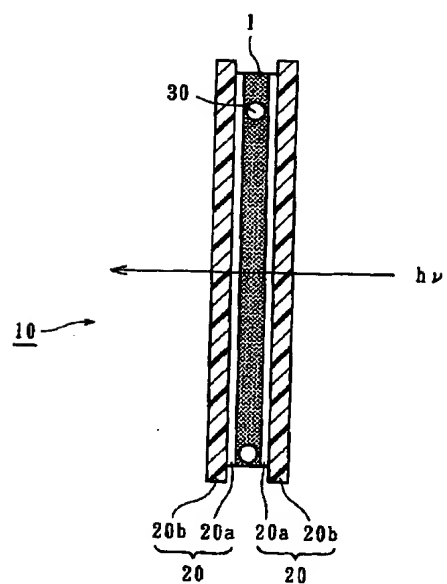


図2b



【図3】

図3



フロントページの続き

(72)発明者 山 中 徹

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三  
井石油化学工業株式会社内

